

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-194913

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 J 4/02	J B L	7921-4 J		
C 0 8 F 299/02	M R R	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-28850

(22)出願日 平成4年(1992)1月20日

(71)出願人 000003034

東亜合成化学工業株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 磯部 安司

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1東亜

合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内

(54)【発明の名称】 接着剤組成物

(57)【要約】

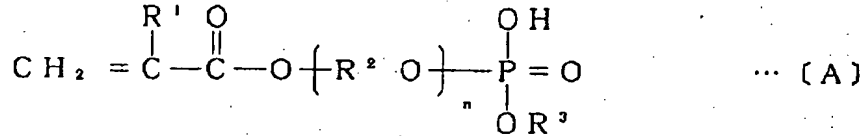
【構成】 本発明は、(メタ)アクリロイル基を有する単量体、有機過酸化物、還元剤及び特定構造のリン酸エステル系化合物からなり、かつ該化合物は、有機重合体及び無機質ゾルからなる壁膜によるカプセル体として存在していることを特徴とする接着剤組成物。

【効果】 本発明の接着剤組成物は、接着速度が大きく、室温下で高い接着強度を発揮し、かつポットライフの長いアクリル系接着剤で、特にネジの弛み止め用接着剤として好適である。

1.

【特許請求の範囲】

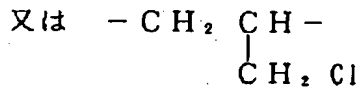
【請求項1】 下記化合物〔A〕以外のアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有する単量体と、その100重量部あたり、有機過酸化物0.2～10重量部、該有機過酸化物とレドックスを形成する還元剤0.1～5重量部、及び下記一般式に示す構造を有する化合物 *



(式中の各記号の意味は次のとおり。)

R¹ は、水素、メチル基、エチル基またはハロゲン

R² は、-CH₂-、-C₂H₄-、-CH₂-CH-



R³ は、水素または第4級アンモニウム塩残基

n = 1～10の自然数

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は常温硬化型接着剤に関するものであり、特に材質による影響を受け難く、接着速度が大きく、高い接着強度を発現し、かつポットライフが長いアクリル系接着剤に関するものである。本発明の接着剤組成物のうち、化合物〔A〕の他に特に有機過酸化物をもカプセル体として存在させた一液型接着剤は、被着材表面に予め塗布して、接着剤組成物による皮膜を形成させて使用する分野、例えばネジの弛み止め用接着剤として好適なものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ボルト・ナットの固着を目的とする常温硬化型接着剤としては、アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有する単量体を主体とし、これに必要に応じ過酸化物或いは還元剤等の硬化促進剤を配合してなるアクリル系嫌気性接着剤組成物が用いられてきた。

【0003】 しかし上記接着剤組成物は、締結時のボルト・ナット間の本質的な締結力を示す破壊トルクは低く、締結を止めてナットを外そうとする時に要する脱出トルクが高いという欠点を有するものであった。

【0004】 斯かる欠点を解決するためにアクリル系嫌気性接着剤に、ある種のリン酸エステル系化合物を直接加えた接着剤組成物が提案されている(特公昭52-39694号)。

2

*〔A〕0.1～30重量部からなり、かつ該化合物

〔A〕は、有機重合体及び無機質ゾルからなる壁膜によるカプセル体として存在していることを特徴とする接着剤組成物。

【化1】

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記接着剤組成物を用いると、破壊トルクの若干の向上は見られるものも、逆に脱出トルクが著しく高くなり、また接着速度の低下及び接着剤組成物の経時変化が大きく、品質の安定性を欠くという欠点を有していた。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、化合物〔A〕以外のアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有する単量体(以下「(メタ)アクリレート単量体」と称する。)と、その100重量部あたり、有機過酸化物0.2～10重量部、該有機過酸化物とレドックスを形成する還元剤(以下「還元剤」と称する。)0.1～5重量部、及び化合物〔A〕(以下「リン酸エステル系化合物」と称する。)0.1～30重量部からなり、且つ該化合物は、有機重合体及び無機質ゾルからなる壁膜によるカプセル体(以下「複合カプセル体」と称する。)として存在していることを特徴とする接着剤組成物である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】 (メタ)アクリレート単量体 本発明に使用される(メタ)アクリレート単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ジメチル

30

40

50

アミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、*n*-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート、スルホエチル(メタ)アクリレート、アセトキシエチル(メタ)アクリレート及びメチルカルビノール(メタ)アクリレート等のモノ(メタ)アクリレート；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、多塩基酸とポリオール及び(メタ)アクリル酸を脱水縮合しポリエステル化反応により得られるポリエステルジ(メタ)アクリレート、エポキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレングリコール、ジエチレングリコール又はトリエチレングリコールとエポキシ化ビスフェノールAからなる縮合体と(メタ)アクリル酸より得られるジ(メタ)アクリレート、ジイソシアネート、グリコール及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートより得られるポリウレタンジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート；更にグリセリン、トリメチロールプロパン又はペンタエリスリトール等と(メタ)アクリル酸から得られる(メタ)アクリレート構造を2個以上含む化合物等が挙げられる。

【0008】これらの(メタ)アクリレート単体のうち、エチレングリコール、トリエチレングリコール又はテトラエチレングリコールのジ(メタ)アクリレート；エチレングリコール、ジエチレングリコール又はトリエチレングリコールとエポキシ化ビスフェノールAからなる縮合体と(メタ)アクリル酸より得られるジ(メタ)アクリレートが接着剤組成物とした場合の接着力が大きく、またポットライフが長くなり好ましい。

【0009】本発明に用いられる(メタ)アクリレート単体は、直接本発明を構成する他の成分と物理的に均一な混合を行えば使用可能であるが、下記の方法で水中で乳化させると、薬傷の危険性が減り、また塗工性も大幅に改良することができるので好ましい。即ち、界面活性剤及び／又は界面活性を持つ重合体水溶液中に高攪拌下で、(メタ)アクリレート単体を徐々に添加すれば、該単体は容易に乳化されるが、界面活性剤を用いた場合は、乳化液の安定性が悪く、安定性を保つためには、液の増粘を要するため、界面活性を持つ重合体の使用の方がより好ましい。

【0010】この際、皮膜形成能を持つ水溶性重合体及び／又は水分散性重合体を、(メタ)アクリレート単体の乳化と同時に、又は予め乳化させた後に添加すると、得られる接着剤組成物は、塗工後の表面が樹脂皮膜で被われた、所謂ドライタッチな塗工面になり、取り扱い易くかつ接着剤組成物のポットライフの向上がより一層高まるので好ましい。

【0011】また後述のような皮膜形成能を持ち且つ

(メタ)アクリレート単体を乳化し得る、水溶性又は水分散性重合体を用いた場合には、一段の方法で乳化とドライタッチな塗工面を得ることができるので最も好ましい。

【0012】界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル又はポリオキシエチレンアルキルアミン等が挙げられる。

【0013】次に、皮膜形成能を持ち、(メタ)アクリレート単体を水中に乳化し得る重合体は、水溶液状態又は水分散状態で界面活性があり且つ数平均分子量が3000~10000程度の重合体であり、例えば(メタ)アクリル酸20~50重量%を共重合体の構成単位とするアクリル酸エステル系樹脂、酢酸ビニル系共重合体或いはメチルビニルエーテル系共重合体、ポリビニルピロリドン、ケン化度が70~99モル%のポリビニルアルコール、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メトキシヒドロキシプロピルセルロース、エチレン-マレイン酸無水物共重合体、水溶性又は水とアルコールとの混合溶媒に可溶なナイロン重合体、尿素樹脂、メラミン樹脂、或いはポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドとのブロック共重合体等の水溶性重合体；アクリル酸エステル樹脂エマルジョン、ウレタンエマルジョン、クロロブレン共重合体エマルジョン又はブタジエン-アクリロニトリル共重合体エマルジョン等の水分散性重合体が挙げられる。

【0014】これらの重合体のうちケン化度が70~99モル%のポリビニルアルコール、水溶性又は水とアルコールとの混合溶媒に可溶なナイロン重合体、若しくはこれらの混合物を用いると、得られた接着剤組成物は、接着強度が大きく、かつポットライフが長くなり好ましい。

【0015】(メタ)アクリレート単体の乳化において、(メタ)アクリレート単体100重量部に対して皮膜形成能を持つ水溶性又は水分散性重合体は0.5~30重量部配合した接着剤組成物は、これの塗工後に表面に良好な樹脂皮膜を形成する。より好ましくは2~20重量部である。また(メタ)アクリレート単体100重量部に対して、ベースとなる水は50~250重量部の割合で用いることが好ましく、得られたエマルジョンは、B型粘度計により20rpmで3000~8000cpsの粘度を示し、かつ乳化された(メタ)アクリレート単体の油滴の径は1~200 μ mであることが好ましい。

【0016】(有機過酸化物)本発明で用いる有機過酸化物としては、ハイドロパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシエス

テル或いはジアシルパーオキサイド等を使用することができる。ベンゾイルパーオキサイド或いはm-トルオイルパーオキサイドのようなレドックス反応性の強い有機過酸化物を用いると接着性能は高くなるが、ポットライフが短くなるので、下記の方法を用いてカプセル化して使用するのが好ましい。

【0017】粉末状又は液状の有機過酸化物は、そのまま本発明を構成する成分と物理的に均一な混合を行えば使用可能であるが、コアセルベーション法又は界面活性法を用いてカプセル化することにより、ポットライフが

良好となり一液型接着剤として更に優れた組成物を得ることができる。

【0018】コアセルベーション法を用いる場合は、ゼラチン-アラビアゴム皮膜を付与する方法が挙げられるが、耐水性を向上させるためにコアセルベーションの後、尿素-ホルマリン-メラミンのプレポリマーを存在させて界面重合を続けて行う二段カプセル化法が好ましい。

【0019】微粉末状の有機過酸化物の場合、界面重合法を採用することが好ましい。具体的にはメチロール化反応で得たpH7.5~9の尿素-ホルマリンのプレポリマー中に有機過酸化物を分散させてから、pHを2~3に下げかつ反応温度を40~50℃に維持することで、メチレン化反応により過酸化物粉末に生成ポリマーを沈積させながらカプセル化ができ、この方法で生成したカプセルは耐水性及び耐油性が優れていて好ましい。*

*【0020】水中に乳化された(メタ)アクリレート単量体との混合時の安定性及び接着作業時のカプセル体の破壊の必要性から、カプセルの粒径は5~100μmが好ましく、更にカプセル中における過酸化物の含有量は5~30重量%が好ましい。

【0021】有機過酸化物の使用量は(メタ)アクリレート単量体100重量部に対して、0.2~10重量部が必要であり、好ましくは0.5~4重量部である。

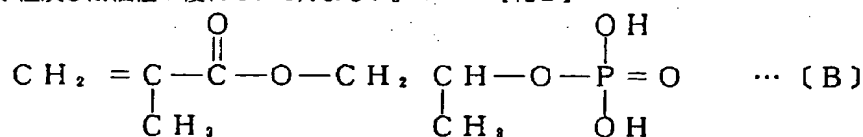
0.2重量部に満たないときは接着性能が充分に発揮されず、他方10重量部を超える場合は接着剤組成物のポットライフが著しく低下する恐れがあり各々不適當である。

【0022】(還元剤)通常のレドックス反応に使用される還元剤、例えばエチレンチオ尿素、ジメチル-p-トルイジン、p-トリルジエタノールアミン又はo-スルホ安息香酸イミド等が使用できる。当該化合物の使用量は、(メタ)アクリレート単量体100重量部に対して0.1~5重量部が必要で、好ましくは0.2~2重量部である。0.1重量部に満たないときは、室温下での接着速度が著しく低下し、他方5重量部を超える場合はレドックス反応機構のバランスを失い接着剤組成物のポットライフが著しく短くなり、各々不適當である。

【0023】(リン酸エステル系化合物)当該化合物の具体例としては、例えば次の化合物が挙げられる。

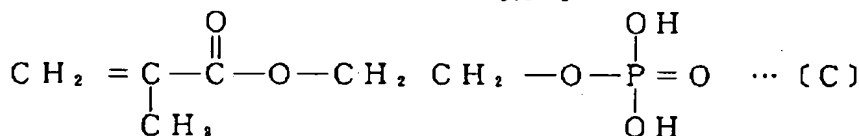
【0024】

【化2】



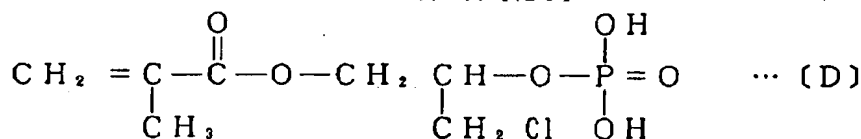
【0025】

※ ※ 【化3】



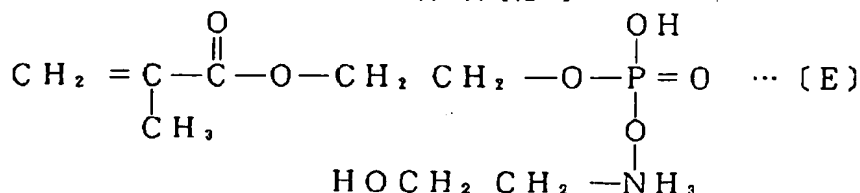
【0026】

★ ★ 【化4】



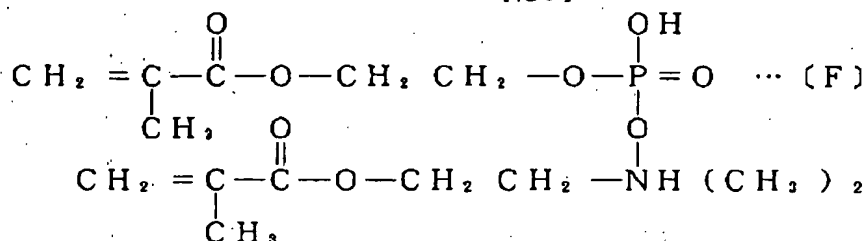
【0027】

☆ ☆ 【化5】



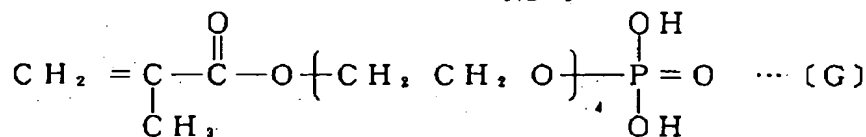
【0028】

* * 【化6】



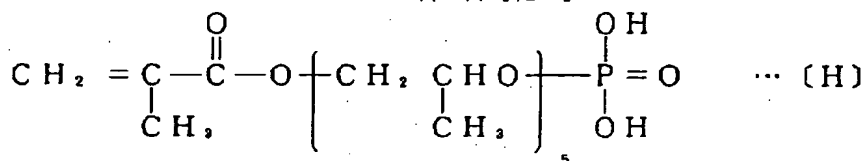
【0029】

※10※ 【化7】



【0030】

★ ★ 【化8】



【0031】これらのうち、上記式〔C〕で示される化合物が保存安定性が良く好ましい。当該化合物は、以下で述べる構成のカプセル体として配合することが必要である。即ち、これを直接接着剤組成物に配合すると、当該化合物は接着剤組成物中に存在する還元剤としてのアミン類、後述の重合促進剤として用いられる金属塩、或いは（メタ）アクリレート単量体等と経時的に反応をし、接着速度の低下或いはポットライフの低下をもたらすことがあり、またねじの弛み止め用接着剤として用いた場合には、脱出トルクを上昇させる傾向がある。

【0032】一方、通常のゼラチン又は尿素樹脂壁膜からなるカプセル体は、生成時に厳密なpH調整を要する等カプセル化が難しく、またその生成に長時間を要するため、リン酸エステル系単量体に変性する恐れがあり、更に壁膜の耐油性も劣り、接着剤組成物のポットライフが短いという欠点を有する。

【0033】これに対して、当該化合物を複合カプセル体として使用するときには、接着速度が大きく、高い接着強度を発現し、かつポットライフの長い接着剤組成物を得ることができ、ねじの弛み止め用接着剤として用いると、締結時には強い固着強度を示し、ナットを外す際の脱出トルクは小さくなるという理想的な特性を発揮する。

【0034】リン酸エステル系化合物は、（メタ）アクリレート系単量体100重量部に対して0.1～30重量部が必要であり、好ましくは0.3～5重量部である。0.1重量部未満及び30重量部を超えると、接着強度が低下し不適當である。

【0035】（複合エマルジョン）本発明で配合される上記リン酸エステル系化合物を芯材とする複合カプセル体は、その壁膜が有機重合体と無機質ゾルからなるものであり、壁膜は耐油性及び耐熱性が高いため、結果として接着剤組成物のポットライフ性を高めることができる。該壁膜を無機質ゾルを構成する無機質微粒子を表面に担持させた有機重合体のエマルジョン（以下「複合エマルジョン」と称する。）から形成させる方法は、カプセル化が容易で好ましい。

【0036】本発明で壁膜材として用いる有機重合体としては、従来知られた熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂を使用できるが、水中で容易に乳化しゴム弾性を有するものが好ましい。このような有機重合体としては、例えばアクリロニトリル-ブタジエンゴム、アクリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム又はエチレン-酢酸ビニルゴム；或いは塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン重合体又はスチレン-アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0037】複合エマルジョンは、例えば上記有機重合体を構成する単量体を通常の方法で乳化重合し、得られた有機重合体粒子の表面に無機質微粒子を担持させて得ることができる。この際、該重合体粒子の表面と無機質微粒子間に充分な親和力を有することが必要である。例えば、該重合体粒子の表面に無機質微粒子としてコロイダルシリカを担持させるためには、該重合体粒子の表面にシラノール基を存在させることが必要となる。上記のように表面を変性させた有機重合体粒子の製法は、種々あるが、コア-シェル型エマルジョン重合法によって得

たものは、乳化状態での安定性が高く、またカプセル化の際の成膜性が良く好ましい。

【0038】コア-シェル型エマルジョン重合法は、予めコアとなる有機重合体のエマルジョンを生成し、次に該エマルジョン中に、シェルとなる重合体の原料である単量体を添加し、共重合させて得ることができる。コアとなる有機重合体のエマルジョンの生成のために使用される界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、特にスルホン酸ナトリウム又は硫酸ナトリウムの誘導体を用いると分子量が大きい有機重合体を得ることができ好ましい。またコアとなる有機重合体成分は、得られるコア-シェル型重合体のうち、10～90重量%含まれることが好ましく、より好ましくは50～90重量%である。10重量%未満では、カプセル体の壁膜とした際に有機重合体自体の特性が十分発揮されず好ましくない。

【0039】シェルとなる重合体の原料である単量体としては、①アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-ビニルピロリドン又はN-ビニルカプロラクタム；②アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基又はビニルオキシ基を有するアルコキシシラン；並びに③スチレン、ビニルトルエン、メチルメタクリレート又はエチルメタクリレート等の他のビニル基を有する単量体の3成分を組み合わせて用いると、重合体粒子の安定なエマルジョンが形成され易く好ましい。

【0040】アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基又はビニルオキシ基を有するアルコキシシランの具体例としては、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（メトキシエトキシ）シラン又はビニルトリクロロシラン等が挙げられる。

【0041】表面を変性させた有機重合体粒子の他の製造方法としては、有機重合体のエマルジョンを生成し、これにシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤又はアルミニウム系シランカップリング剤を添加し反応させる方法がある。

【0042】本発明において、他の壁膜材として用いられる無機質ゾルとしては、コロイダルシリカ、アルミナゾル、ジルコニアゾル、酸化アンチモンゾル、酸化スズゾル等が挙げられる。これらを水中に分散せしめたコロイド状の形態であると、複合エマルジョンを形成し易い。

【0043】複合エマルジョンは、例えば前記の無機質ゾルを直接又は水系媒体に分散させておき、これを前記の有機重合体エマルジョン中に攪拌下に徐々に添加して得られる。この際系を室温～60℃に加熱すると担持が容易に行われるので好ましい。

【0044】有機重合体エマルジョンと無機質ゾルの割合は、最終のカプセル体の壁膜に求められる特性に応じ

て調整されるが、エマルジョン中の有機重合体成分100重量部に対して、無機質ゾル1～150重量%が好ましい。

【0045】（複合カプセル体）前記リン酸エステル系化合物を、水溶性分散剤、例えばメトキシヒドロキシプロピルセルロースの水溶液中に分散させ、前記複合エマルジョンを少量ずつ添加する。その後、50℃で3時間程度攪拌を続けると、有機重合体と無機質ゾルの複合皮膜が、リン酸エステル系化合物からなる芯材の上に形成され、マイクロカプセル体スラリーが得られる。この際有機重合体の成膜温度が高いときには加熱した方がよい。該スラリーは乾燥機にかけると、粘着性のない強靱な壁膜を有する微粉末状のマイクロカプセル体を得られるが、接着剤組成物が水中分散体であるときは、混合が容易な点からスラリー状のカプセル体のまま使用することが好ましい。

【0046】芯材であるリン酸エステル系化合物100重量部に対して、壁膜の量が10～200重量%のカプセル体を用いると、接着力及びポットライフの優れた接着剤組成物を得ることができ好ましい。

【0047】（本発明の接着剤組成物に配合し得る他の物質）接着剤組成物の性質の改良を目的として、例えば長時間のポットライフ性を保つ為に、銅クロロフィルナトリウム、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩、チタン酸カリウム、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,4-ジニトロアニソール或いは2,6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール等を、またボルト・ナット間の締結力を保持する、締め付けトルク調整剤としてシリカ微粉末、酸化チタン微粉末又は無機質の中空微粒子等を用いることができる。

【0048】

【作用】本発明の接着剤組成物は、接着力が大きくかつポットライフが長いという特長を有する。この理由は物理的又は化学的に不安定なリン酸エステル系化合物が、無機質ゾル及び有機重合体の複合皮膜に覆われているため、外界の影響を受け難いためと推測される。

【0049】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。なお、評価方法として、ネジへの接着性能は次の試験方法によって行った。

（接着剤組成物のネジへの塗工）10mm径、長さ40mmの黄色クロメート及びステンレス（SUS304）ネジに溝部が満たされるように、水中分散型接着剤組成物0.2gを均一に塗布し、次いで80℃で20分間乾燥を行って、表面にタックのない皮膜を形成し、接着締め付け型のネジを得た。

（接着性試験）前記の塗工されたネジを300kg重・cmのトルクにてナットを締め付け、23℃で1時間放置後及び24時間放置後の破壊トルク及び脱出トルクを測定した。

(接着性能ポットライフ試験)前記の塗工されたネジを50℃、相対湿度95%の状態に7日間放置した後、上記の接着性試験を行った。

【0050】実施例1

(1) (メタ) アクリレート単量体乳化液の調製

2リットルビーカーに純水860g、ゴーセノールGM-14 (ケン化度86モル%、平均重合度1400の部分ケン化ポリビニルアルコール、日本合成化学工業

(株)製) 100g、銅クロロフィル2g及びオースルホ安息香酸イミド5gを仕込み水溶液にした。その後プロベラ型攪拌翼を用いて650rpm攪拌下に、NK

BPE-200 (2, 2ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、新中村化学工業

(株)製) 1000g、ジメチル-p-tert-ブチルイジン5g及びAQ-ナイロン A-90 (ジメチルアミノ置換型ナイロン、東レ(株)製) 20gを仕込み、2時間攪拌を続け水性状乳化液を得た。この乳化液は粒径2~6μmの乳化粒子を有し、B型粘度計において6rpmにて8000cpsの粘度であった。

【0051】(2) カプセル化された有機過酸化物の製造

1リットルフラスコに、37重量%濃度のホルマリン水溶液350g、尿素131g及びトリエタノールアミン1.7gを仕込み、70℃にてプロベラ型攪拌翼を用いて300rpmで2時間攪拌、反応させて、pH8.1及びB型粘度計による20rpmの粘度が8.3cpsであるブレポリマー水溶液(ジメチロール体35重量%)を得た。

【0052】次いで、室温下で2リットルビーカーに前記のブレポリマー水溶液257g及び純水525gを仕込み、1N硫酸水溶液でpHを2.6に調整後、ベンゾイルパーオキシドの微粉末(平均粒径20μm) 12.8gを投入し、40℃に昇温し、ホモジナイザーで9000rpmの攪拌下で6時間反応させた後、プロベラ型攪拌翼を用いて300rpmの攪拌下で14時間反応を続けた。得られたスラリーを1Nの苛性ソーダ水溶液中で中和し、純水及びメタノールで洗浄して、40℃にて棚段乾燥を行った結果、ベンゾイルパーオキシドを15重量%含む尿素-ホルマリン樹脂を壁膜とする粒径5~30μmの、カプセル体85.3gを得た。

【0053】(3) コア・シェル型エマルジョンの合成
2リットル4つ口フラスコに、純水1000cc、レベノールWZ (ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムの26重量%水溶液、花王(株)製) 19.2g、過硫酸カリウム0.8g、ブチルアクリレート250g、メトキシエチルアクリレート250g及びアリルメタクリレート0.5gを仕込み、プロベラ型攪拌翼で350rpmの攪拌下、70℃にて3時間反応を行い、その後レベノールWZ 19.2g、過硫酸カリウム0.5g、スチレン60g、アクリロニトリル

30g及びγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン10gを仕込み、更に70℃で4時間乳化重合を続けた。

【0054】得られたエマルジョンは、ブチルアクリレート/メトキシエチルアクリレート共重合体のゴム粒子をコアとして、シェル部分にシラノール基を結合したスチレン/アクリロニトリル共重合体が形成されており、固形分は36重量%であった。

【0055】(4) 複合エマルジョンの調製

1リットルビーカーに、上記のコア・シェル型エマルジョン230g、スノーテックスUP (固形分20重量%、径5~20μm、長さ40~300μmの細長い形状のコロイド状シリカの水性ゾル、日産化学工業(株)製) 170g、消泡剤として2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシル-4, 7-ジオール0.6gを仕込み、プロベラ型攪拌翼で200rpmにて、40℃で30分間攪拌を続け複合エマルジョンを得た。

【0056】(5) 複合カプセル体の合成

1リットルビーカーに、メトキシヒドロキシプロピルセルロースの0.2重量%水溶液440gを仕込み、プロベラ型攪拌翼で600rpmの攪拌下で前記式[H]で示されるリン酸エステル系化合物(商品名:ホスマーPP、ユニケミカル(株)製) 116gを5分間かけて添加した。更にアルミナゾル200 (アルミナ成分10重量%の陽性に荷電した超微粒子アルミナコロイドの水性ゾル、日産化学工業(株)製) 116gを添加し、次いで前記の複合エマルジョン全量を5分間かけて添加して、50℃に昇温し、3時間維持した。その結果、芯材として前記リン酸エステル系化合物100重量部に対し、壁膜が109重量部の複合カプセル体を含有する、固形分22.6重量%のスラリー状複合カプセル体を得た。

【0057】(6) 接着剤組成物の調製

前記で得られた(メタ)アクリレート単量体乳化液の全量に、前記カプセル化された有機過酸化物全量及び前記のスラリー状複合カプセル体88gを3リットルビーカーに投入して、ラボミキサーで2000rpmにて5分間攪拌を行い、水中分散型接着剤組成物を得た。当該液を前記の評価方法に従って評価した結果を表1に記す。

【0058】比較例1

実施例1において、リン酸エステル系化合物の複合カプセル体を使用せず、他の条件は実施例1と全く同様に行った場合の試験結果を表1に記す。

【0059】比較例2

実施例1において、リン酸エステル系化合物10gをカプセル化せずに使用し、他の条件は実施例1と全く同様に行った場合の試験結果を表1に記す。

【0060】実施例2~7

実施例1において、カプセルに内包されたリン酸エステル系化合物の種類、或いは複合カプセル体の量を表1の

ように変更し、他の条件は実施例1と全く同様に行った *【0061】
 場合の試験結果を表1に記す。 * 【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
リン酸エステル系化合物の割合	化合物(H) 1重量部	化合物(H) 0.3重量部	化合物(H) 5重量部	化合物(C) 1重量部	化合物(D) 1重量部	化合物(E) 1重量部	—	化合物(H) 1重量部
同部川風(科(メタ)アクリレ ート中固体100重量部)	有	有	有	有	有	有	—	—
同カブセル化の付録	有	有	有	有	有	有	—	—
低 粘 性 試 験	黄色クロマト 1時間後 440/150	400/80	410/90	450/140	410/90	430/130	380/250	330/350
	SUS304 1時間後 410/80	370/40	390/50	430/140	390/60	400/80	350/200	300/300
	黄色クロマト 24時間後 490/160	460/150	460/140	480/160	460/140	470/160	420/290	410/490
	SUS304 24時間後 450/150	420/80	430/100	440/130	430/120	430/120	390/260	400/460
ラ イ フ 試 験	黄色クロマト 1時間後 420/80	380/40	390/50	430/130	370/40	420/100	350/120	280/210
	SUS304 1時間後 400/60	360/40	370/40	430/140	360/40	400/90	320/80	270/210
	黄色クロマト 24時間後 470/150	430/150	440/150	460/150	440/140	450/130	380/110	280/200
	SUS304 24時間後 430/150	400/70	410/80	430/130	410/90	410/100	370/110	280/190

各JISの値 : 破断トルク/破断トルク、単位 : kgf・cm

【0062】

【発明の効果】本発明の接着剤組成物は、接着速度が大きく、室温下で高い接着強度を発揮し、かつポットライフの長いアクリル系接着剤である。本発明の接着剤組成

物は、被着材表面に予め塗布して、接着剤組成物による皮膜を形成させて使用する分野、例えばネジの弛み止め用接着剤として特に好適なものである。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-194913

(43)Date of publication of application : 03.08.1993

(51)Int.Cl.

C09J 4/02
C08F299/02

(21)Application number : 04-028850

(71)Applicant : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.01.1992

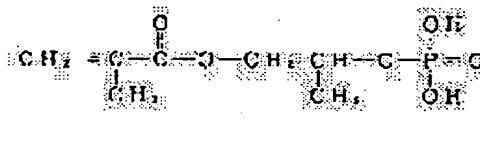
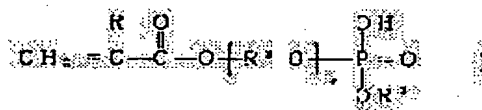
(72)Inventor : ISOBE YASUSHI

(54) ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare an adhesive compsn. excellent in the rate of adhesion, adhesive strength, etc., by mixing an org. peroxide, a reducing agent, and a specific encapsulated phosphoric ester compd. into an acryloyl monomr.

CONSTITUTION: The objective adhesive compsn. is prepd. by mixing 0.2-10 pts.wt. org. peroxide (e.g. benzoyl peroxide), 0.1-5 pts.wt. reducing agent which forms a redox system with the peroxide (e.g. ethylenethiourea), and 0.1-30 pts.wt. compd. of formula I (wherein R1 is H, methyl, ethyl, or halogen; R2 is a group such as CH2 or C2H4 R3 is H, or a quaternary ammonium group; and (n) is 1-10) (e.g. a compd. of formula II) encapsulated in shells comprising an org. polymer and an inorg. sol into 100 pts.wt. acryloylated monomer (other than the compd. of formula I) (e.g. an epoxidized bisphenol A diacrylate).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.12.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office